Zur Kenntnis der Anthrachinon-Merkaptane.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Ernst Elias

aus

Cottbus.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1913.

Dekan:

Prof. Dr. Gattermann.

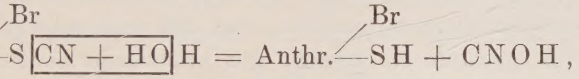
Referent:

Prof. Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Theoretischer Teil.

Lenhard und Moeller[1] haben versucht, aus 1-Amino-2-Bromanthrachinon das bis dahin noch unbekannte Dithioalizarin darzustellen. Sie versuchten zunächst die in 1-Stellung stehende Amido-Gruppe zu diazotieren und die Diazoverbindung in das Rhodanid überzuführen. Dieses 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon sollte dann nach einer von Gattermann aufgefundenen Verseifungsmethode mittels alkoholischem Kali in das 1-Merkaptan-2-Bromanthrachinon übergeführt werden nach der Gleichung:

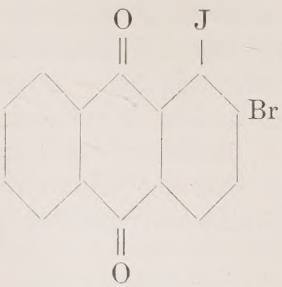


worauf schließlich durch Erhitzen mit Schwefelalkali das Bromatom durch die SH-Gruppe ersetzt werden sollte. Trotz verschiedentlich abgeänderter Versuche ist es jedoch nicht gelungen, ein reines 1-Rhodan-2-Bromanthrachinon zu erzielen; stets wurde nur ein nicht trennbares Gemisch von 1-Rhodan-2-Brom- und 1-2-Dirhodananthrachinon erhalten. Moeller versuchte alsdann auf einem zweiten Wege zum freien Dithioalizarin zu gelangen, indem er vom 1-Amino-2-Disulfid ausging und dieses über die Diazoverbindung in das 1-Dirhodanid-2-Disulfid überzuführen gedachte. Die

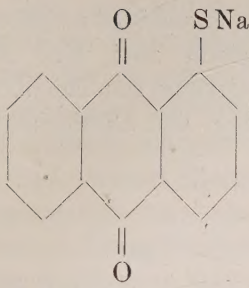
[1] Fritz Moeller, Diss. Freiburg 1911.

Aufspaltung des Disulfides hätte dann zum Dithioalizarin führen müssen. Auch dieser Versuch schlug fehl und führte nur zum Anthrachinonyl-1-2-Diazosulfid. Den von Moeller aufgegebenen Gedanken zum Dithioalizarin zu gelangen, habe ich dann wieder erneut aufgegriffen und wollte dabei einen neuen Weg einschlagen, um den gewünschten Stoff zu erhalten. Ich versuchte zunächst nach der Sandmeyerschen Reaktion die in 1-Stellung sitzende Amidogruppe gegen Brom auszutauschen. Durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf das zu erhoffende 1-2-Dibromanthrachinon sollte dann die Bildung des 1-2-Dimerkaptides gelingen. Die Gewinnung reinen 1-2-Dibromanthrachinons war nun mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft und äußerst zeitraubend. Selbst bei vorsichtigem Arbeiten ist es mir nicht gelungen, reines Material zu erzielen, besonders auch, weil die Trennung des Reaktionsproduktes von dem Kupferbromür schwer sich erreichen ließ. Da der Ersatz der Amidogruppe durch Jod ohne Gegenwart von Kupferoxydulsalz sich glatt vollzieht, so versuchte ich, an Stelle des 1-2-Dibromanthrachinons alsdann das 1-Jod-2-Bromanthrachinon zu erzielen, was mir auch sehr gut gelang. Ich gewann ein reines, gut kristallisiertes Produkt in recht guter Ausbeute.

So nahe meinem Ziele, hegte ich keinen Zweifel, daß auch die letzte Phase der Umsetzung mir glücken würde.



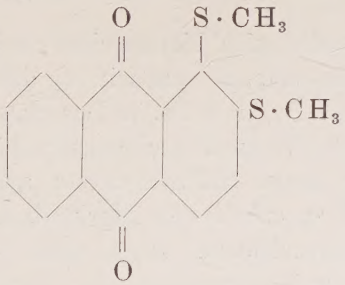
$+ 2\,Na_2S =$



= + Na Br + Na J.

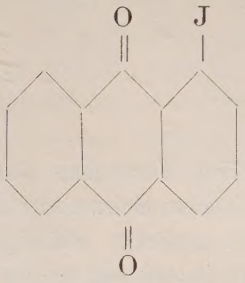
Ich erhitzte in zahlreichen Versuchen das Bromjodanthrachinon mit alkoholischem Schwefelnatrium und erhielt auch eine rotviolett gefärbte Flüssigkeit. Nach dem Ansäuern hinterblieb jedoch ein gelbbraun gefärbtes Produkt, aus dem ich mit keinen Mitteln das erhoffte Dithioalizarin isolieren konnte.

Als ich auf die Merkaptidlösung Jodmethyl und Jodäthyl einwirken ließ, erhielt ich absolut bromfreie, gelbgefärbte und gut kristallisierte Äther, deren unter sich übereinstimmende Analysen jedoch nicht den geringsten Anhaltspunkt für die Entstehung der normalen Di-Methyl- oder Äthyläther des Dithioalizarins gaben. Der von Moeller schon gewonnene Dithiomethyläther

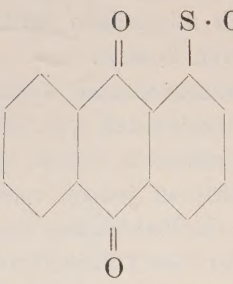


schmilzt bei 188°, während mein Äther den Schmelzpunkt 150° zeigt. Die Konstitution der entstandenen Verbindungen, die inzwischen anderweitig untersucht werden, habe ich nicht ermitteln können. So mußte auch ich, ebenso wie Moeller, meine Versuche, das freie Dithio-

alizarin darzustellen, als ergebnislos aufgeben und mich damit begnügen, wenigstens zwei neue Äther dieses Grundstoffes durch Einwirkung von Thiophenol auf das 1-Jod-2-Bromanthrachinon, den Dithiophenyläther,



$$+ 2\,C_6H_5SNa =$$



$$= \qquad + NaBr + NaJ$$

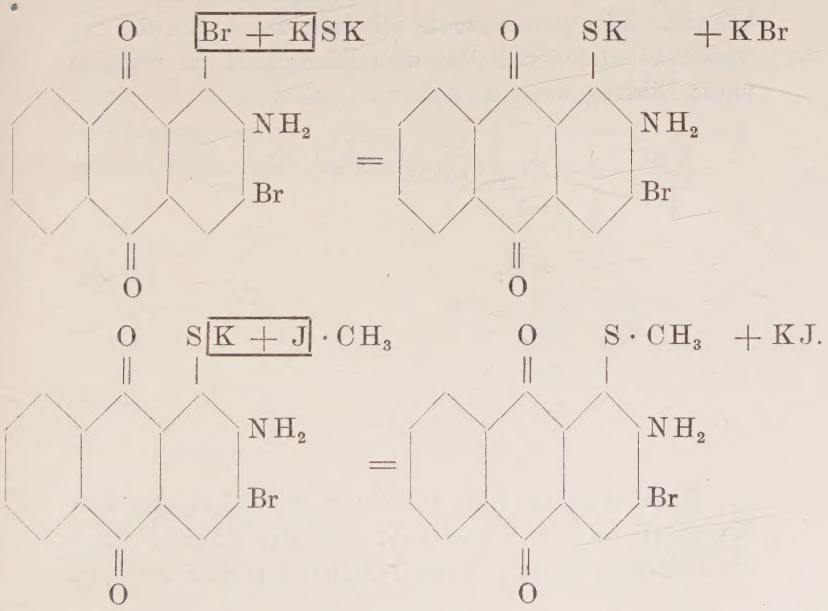
sowie den Dithio-p-Tolyläther dargestellt zu haben.

Ich wandte mich hierauf einer zweiten Aufgabe zu, die darin bestand, aus dem mir von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen gütigst überlassenen 1-3-Dibrom-2-Aminoanthrachinon die beiden Bromatome gegen Sulfhydrylreste auszutauschen und die dadurch zu erhoffenden Merkaptane durch Derivate näher zu kennzeichnen. Auch sollte die Amidogruppe schließlich der Gattermannschen Reaktion unterworfen werden. Nach den so zahlreich früher schon anderweitig gemachten Erfahrungen nahm ich an, daß es mir ohne Schwierigkeiten gelingen würde, durch Kochen mit Schwefelnatrium die beiden in 1- und 3-Stellung haftenden Bromatome gegen die SH-Gruppe aus-

zutauschen. Die angestellten Versuche ergaben, daß ich mich in meinen Erwartungen getäuscht hatte, und zwar nach zwei Richtungen.

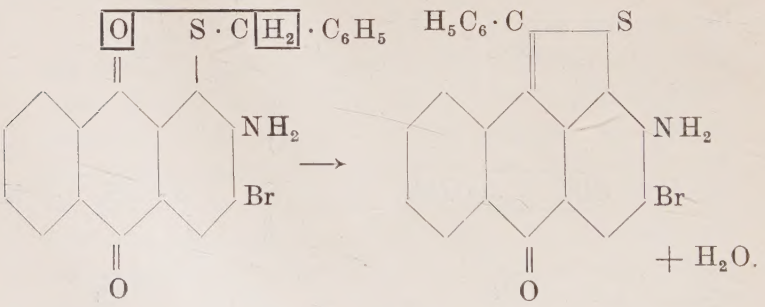
Einmal machte ich die Wahrnehmung, daß Schwefelnatrium nur äußerst schwach einwirkte und daß es selbst nach stundenlangem Kochen nur einen geringen Teil des Ausgangsmaterials umsetzte. Ich bin daher zu dem stärker wirkenden Schwefelkalium übergegangen und erzielte mit ihm in kürzerer Zeit quantitativ befriedigende Umsetzungen. Ich habe mich daher fortan nur des Schwefelkaliums bedient, um die zu den mannigfachsten Reaktionen erforderliche Merkaptidlösung zu gewinnen.

Die zweite Beobachtung war weit interessanter. Durch Einwirkung von Halogenalkylen und -arylen vermochte ich gut kristallisierende Thioäther darzustellen, bei deren quantitativen Untersuchung sich feststellen ließ, daß nur ein einziges Bromatom mit dem Schwefelalkali in Reaktion getreten war. Die gewonnenen Thioäther waren also alle bromhaltig.



Diese Resultate änderten sich selbst dann nicht, als ich den Austausch des zweiten Bromatoms gewaltsam durch längere Einwirkungsdauer des Alkalisulfides im Bombenrohr bei 200° zu erreichen suchte.

Die Frage, welches der beiden Bromatome in Reaktion getreten war, vermochte ich zunächst nicht zu entscheiden. Ich nahm zwar auf Grund des Allgemeinverhaltens der früher schon untersuchten α- und β-Merkaptane und der beim Vergleich dieser beiden zutage getretenen Tatsache, daß α-Merkaptane sich durch größere Reaktionsfähigkeit vor den beständigeren der β-Reihe auszeichnen, an, daß auch in meinem Falle das Bromatom in der 1-Stellung reagiert habe, während das in der 3-Stellung haftende intakt geblieben sei. Im Verlauf meiner Untersuchungen ist es mir dann auch gelungen, einen einwandfreien Beweis für meine Voraussetzung zu erbringen. Bei normalem Reaktionsverlaufe hatte ich außer einem bromhaltigen Thiomethyl- und Thioäthyläther auch den Thiobenzyläther darstellen können. Diesen vermochte ich nun durch Einwirkung wasserabspaltender Mittel zum Ringschluß zu zwingen unter Bildung eines Thiophenderivates.

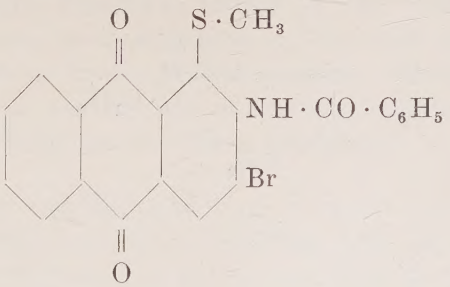


Da eine solche Ringschließung, wie schon aus dem Konstitutionsbilde hervorgeht, nur möglich ist, wenn die Thiobenzylgruppe in der 1-Stellung eingetreten war,

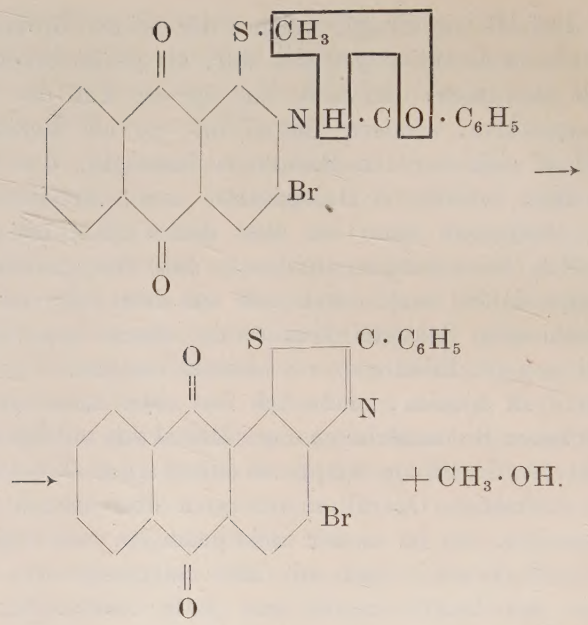
so darf ich die Frage, welches der beiden Bromatome jeweils in Reaktion getreten war, als gelöst betrachten und annehmen, daß nicht nur für den Fall des Thiobenzyläthers, sondern überall da, wo am Reaktionsverlauf sich nur ein Bromatom beteiligte, das in 3-Stellung befindliche Halogenatom intakt geblieben ist.

Allgemein kann ich über den Verlauf der angestellten Umsetzungen anführen, daß alle gewonnenen Rohprodukte stark durch den aus dem Schwefelalkali stammenden Schwefel verunreinigt waren und vielfach Neigung zur Bildung von Schmieren bestand. Um reine Stoffe zu erzielen, mußte ich fast ohne Ausnahme die trockenen Rohmaterialien einer Extraktion mit Schwefelkohlenstoff im Soxhlet-Apparat unterwerfen. Trotz dieser oft mühsamen Operation versagten doch manche Umsetzungen. So ist es mir nicht gelungen, weder mit Dinitrochlorbenzol, noch mit Monochloressigsäure, noch auch mit Äthylenbromid eine glatte Umwandlung mit der Kaliummerkaptidlösung durchzuführen.

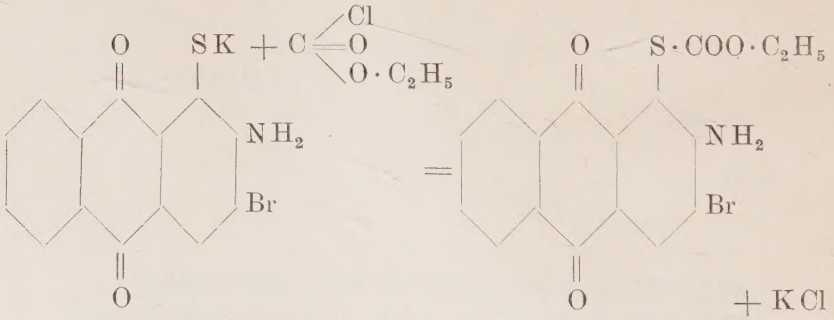
Von besserem Erfolge waren andere Versuche begleitet. Zur Charakterisierung des schon erwähnten Thiomethyläthers versuchte ich den Benzoylrest in die Amidogruppe einzuführen. Statt des erwarteten 1-Thiomethyl-3-Brom-2-Benzoylaminoanthrachinons



erhielt ich eine Substanz, die nach dem Ergebnis der Analysen nur ein 3-Brom-1-2-Anthrachinonylphenylthiazol sein konnte von folgender Konstitution:

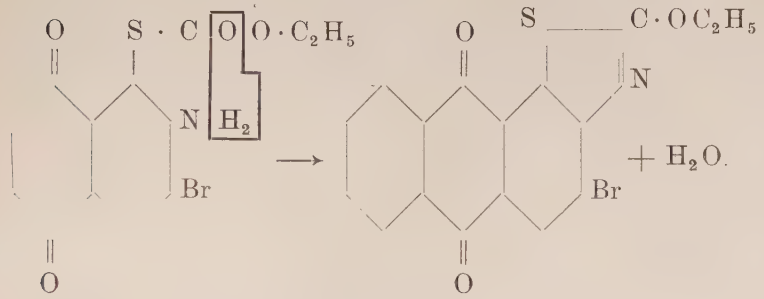


Lenhard und Moeller[1] erhielten durch Erhitzen von 1-Amino-2-Thioalkylanthrachinon mit Benzoylchlorid einen Stoff von analoger Struktur. Derselbe Ringschluß zum Thiazolderivat trat ein, als ich den durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf das Kaliummerkaptid erhaltenen Thiokohlensäureester



[1] loc. cit.

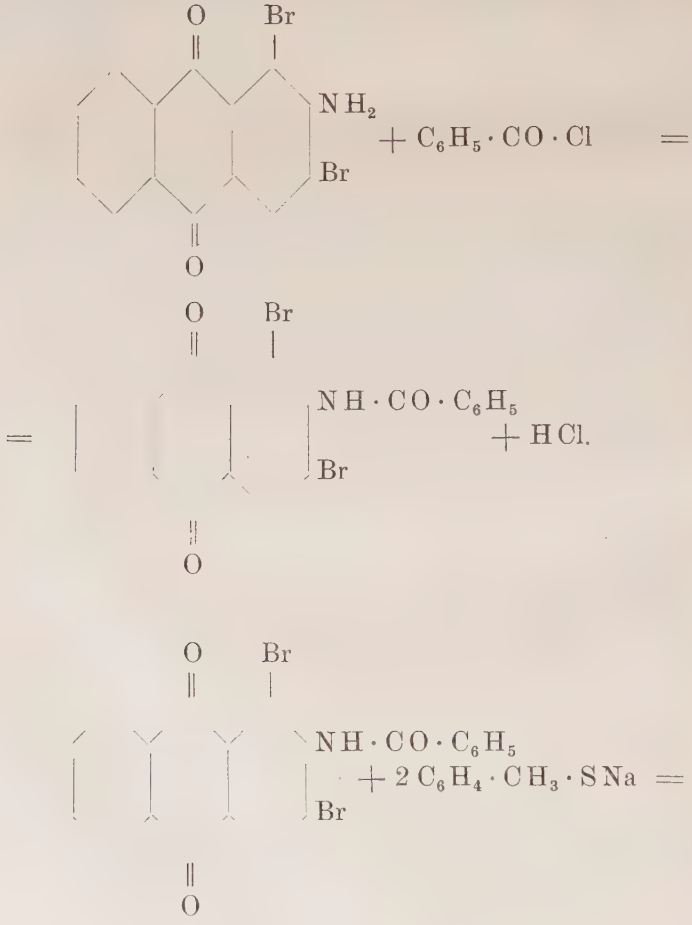
mit Eisessig am Rückflußkühler erhitzte. Hierbei machte ich die Beobachtung, daß merkwürdigerweise unter den gewählten Versuchsbedingungen die Äthylgruppe nicht abgespalten worden war, so daß statt des erwarteten Oxythiazols ein Oxäthylthiazol gebildet worden war.

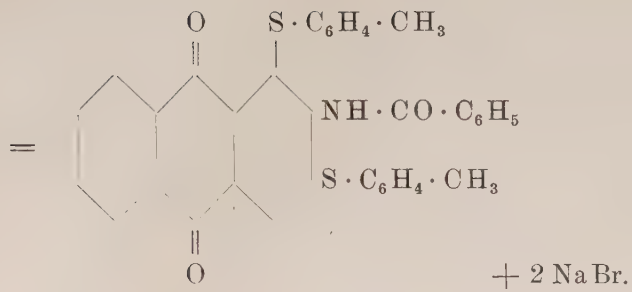


Wie allgemein, so war auch in meinem Falle das durch Ansäuern der Kaliummerkaptidlösung gewonnene freie 1-Merkaptan-2-Amino-3-Bromanthrachinon ein der Oxydation leicht unterworfener Stoff. Interessant war die mit ihm durchgeführte Ausfärbung eines Wollstreifens. Da das freie 1-Merkaptan die tierische Faser rein gelb anfärbt, in meinem Stoff aber in 2-Stellung noch eine auxochrome Amidogruppe vorhanden war, so vermutete ich eine intensive Vertiefung der Farbnuance. Das in 3-Stellung haftende Bromatom konnte ja, da Brom weder chromophoren, noch auxochromen Charakter besitzt, auf die Färbung keinen Einfluß ausüben. Es war daher überraschend, als eine nur zu schwachem Braungelb vertiefte Färbung auf der Faser resultierte.

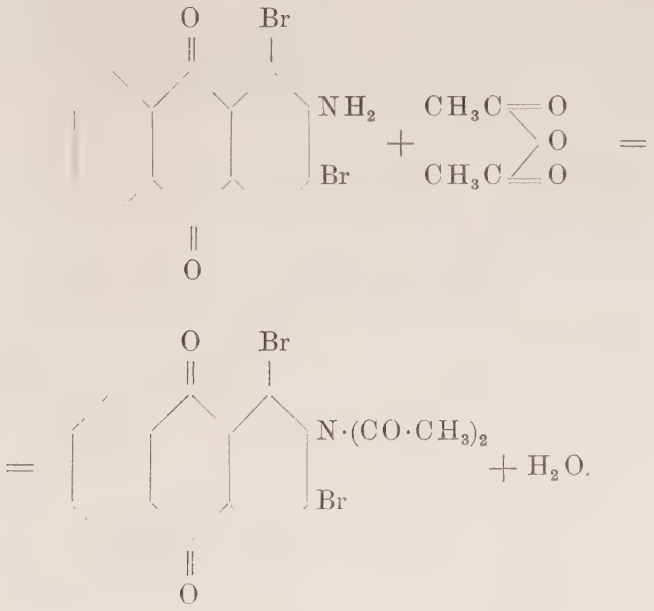
Wie ich oben angeführt und durch Versuche nachgewiesen habe, läßt sich das in 3-Stellung befindliche Bromatom im 1-3-Dibrom-2-Amino-Anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelalkalien nicht gegen den Sulfhydrylrest austauschen. Ein Ersatz beider Bromatome ist mir aber dennoch gelungen, als ich auf das in der

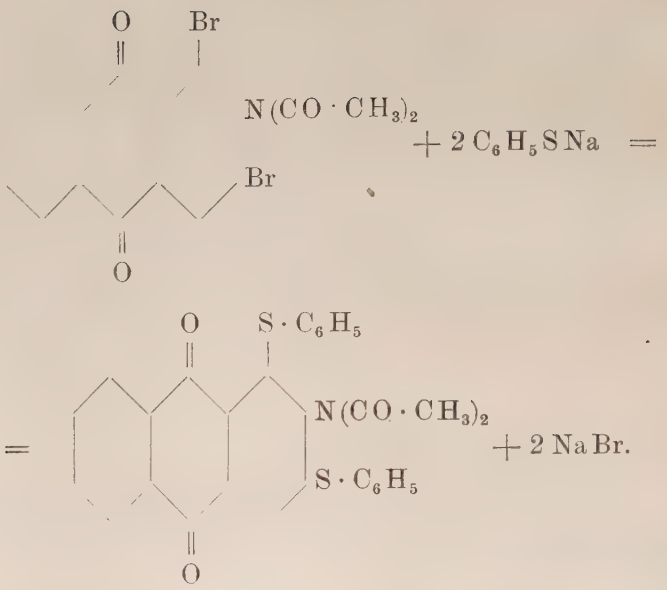
Amidogruppe acetylierte oder benzoylierte Ausgangsmaterial Thiophenol oder p-Thiokresol einwirken ließ. Es wurden so Aryläther des Dithioxanthopurpurins erhalten. Die Umsetzung verlief hierbei ohne jede Schwierigkeit, versagte jedoch bislang, wenn die Reaktion bei nicht substituierter Amidogruppe angestellt wurde. Durch die erwähnte Reaktionsfolge erhielt ich so das 2-Monobenzoylamido-1-3-Dibromanthrachinon und daraus den 2-Monobenzoylamido-1-3-Di-p-Thiotolyläther.





Ebenso stellte ich das 2-Diacetylamido-1-3-Dibromanthrachinon und daraus den 2-Diacetylamido-1-3-Dithiophenyläther dar.





Die im Verlaufe meiner Arbeit neu dargestellten Stoffe lasse ich hier in einer Zusammenstellung folgen.

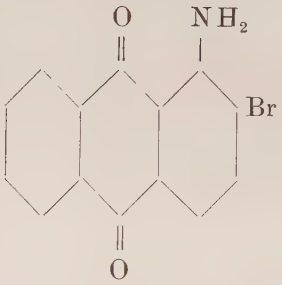
Tabelle.

1.	1-Amino-2-Bromanthrachinon (Ausgangsmaterial).	F.P. 181°
2.	1-2-Dibromanthrachinon	F.P. 203°
3.	1-Jod-2-Bromanthrachinon	F.P. 216°
4.	1-2-Dithiophenylanthrachinon	F.P. 140°
5.	1-2-Di-p-Tolyläther des Dithioalizarins	F.P. 162°
6.	2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon (Ausgangsmaterial)	F.P. 245°
7.	1-Kaliummerkaptid-2-Amino-3-Bromanthrachinon	—
8.	1-Merkaptan-2-Amino-3-Bromanthrachinon	—
9.	1-Thiomethyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons	F.P. 196°

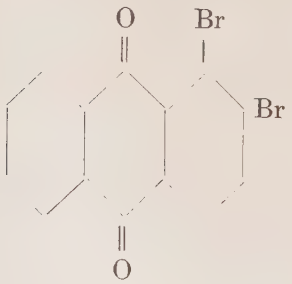
10. 1-Thioäthyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons F.P. 128°
11. 1-Thiobenzyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons F.P. 187°
12. 1-9-Phenylthiophen des 2-Amino-3-Bromanthrachinons F.P. 188°
13. 1-Thiokohlensäureäthylester des 2-Amino-3-Bromanthrachinons F.P. über 350°
14. 1-2-Oxäthylthiazol des 3-Bromanthrachinons F.P. über 350°
15. 1-2-Phenylthiazol des 3-Bromanthrachinons F.P. 308°
16. 1-Disulfid des 2-Amino-3-Bromanthrachinons Zersetzung bei ca. 264°
17. 2-Monobenzoylamido-1-3-Dibromanthrachinon F.P. 246°
18. 2-Monobenzoylamido-1-3-Dithiophenylanthrachinon F.P. 216°
19. 2-Monobenzoylamido-1-3-Di-p-Thiotolylanthrachinon F.P. 208°
20. 2-Diacetylamido-1-3-Dibromanthrachinon F.P. 205°
21. 2-Diacetylamido-1-3-Dithiophenylanthrachinon F.P. 225°

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial: 1-Amino-2-Bromanthrachinon.



1-2-Dibromanthrachinon.



Um aus dem mir überlassenen 1-Amino-2-Bromanthrachinon das 1-2-Dibromanthrachinon zu gewinnen, löste ich 5 g umkristallisiertes Ausgangsmaterial bei gewöhnlicher Temperatur in 10 ccm konz. Schwefelsäure

auf. Zu der dunkelbraunen Lösung ließ ich unter ständigem Rühren mit der Turbine und bei guter Eiskühlung von außen im Laufe einer halben Stunde etwas mehr als die berechnete Menge Nitrosylschwefelsäure zufließen. Zur Vollendung der Diazotierung ließ ich das Reaktionsgemisch einige Stunden im Eisschranke stehen. Hierauf goß ich die entstandene Diazosulfatlösung in einer geräumigen Porzellanschale auf 75 g reine Eisstückchen und fügte ein Liter Wasser von 35° hinzu. Sobald Lösung des Diazosulfates eingetreten war, filtrierte ich rasch durch ein Faltenfilter von geringen, unlöslich gebliebenen Anteilen ab und versetzte das goldgelbe Filtrat unter Umrühren mit einer Lösung von 5 g — nach Angaben von Denigès[1] frisch bereitetem — Kupferbromür in 50 g 25%iger Bromwasserstoffsäure. Nachdem die anfänglich lebhafte Stickstoffentwicklung nachgelassen hatte, erhitzte ich das Reaktionsgemisch erst auf dem Dampfbade und schließlich noch kurze Zeit über freier Flamme bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung.

Der entstandene, rotgefärbte Niederschlag wurde abfiltriert und der gesamte Filterrückstand zur Entfernung des Kupferbromürs mit Ammoniak in der Wärme behandelt. Nach abermaligem Filtrieren und Auswaschen des gewonnenen Produktes mit Ammoniak und heißem Wasser wurde dasselbe bei 80° getrocknet. Das so gewonnene Dibromprodukt ist in Alkohol, Eisessig und Pyridin löslich. Durch Kristallisation aus Weingeist wurden rotgelbe, bei 203° schmelzende Kristalle gewonnen.

Analyse.

0,2170 g Subst. ergaben 0,2260 g AgBr.

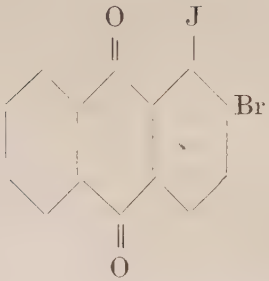
Berechnet: Gefunden:

$C_{14}H_6O_2Br_2 = 365{,}89$

Br = 43,69% 44,32%.

[1] Dammers Handbuch II, 2.

1-Jod-2-Bromanthrachinon.



Zur Darstellung dieser Verbindung diazotiert man in der soeben erwähnten Weise das Ausgangsmaterial und versetzt die goldgelbe, wässerige Diazosulfatlösung mit einer Auflösung von 5 g Jodkalium in 20 ccm Wasser. Alsdann verkocht man in einer großen Porzellanschale das entstandene Diazojodid, bis der Stickstoff vollständig entwichen ist. Nach dem Filtrieren des rotgelben Niederschlages wäscht man alsdann mit heißem Wasser nach. Da sich als Nebenprodukt hierbei stets etwas 1-Oxy-2-Bromanthrachinon bildet, so muß das Rohprodukt mit warmer Natronlauge ausgezogen werden. Nach mehrmaligem, gründlichem Waschen mit heißem Wasser wird der erhaltene Stoff auf einem Tonteller getrocknet. Das 1-Jod-2-Bromanthrachinon ist in den meisten Lösungsmitteln löslich. Durch Kristallisation aus Pyridin (1 g löslich in 5 ccm) gewinnt man rotgelbe Blättchen, aus Alkohol (1 g löslich in 150 ccm) wohlausgebildete, lange, rotgelbe Nadeln, die bei 216° schmelzen.

Analyse.

1. 0,2432 g Subst. ergaben 0,2492 g AgJ + AgBr
2. 0,2642 g „ „ 0,2708 g AgJ + AgBr

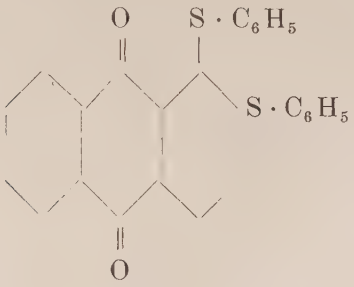
Berechnet: Gefunden:

$C_{14}H_6O_2JBr = 412{,}89$

J + Br = 50,10 % 1. 50,15 %
2. 50,17 %.

1-2-Dithiophenylanthrachinon.

(Phenyläther des Dithioalizarins).



3 g 1-Jod-2-Bromanthrachinon, 2 g Thiophenol, 40 ccm alkoholisches Kali (10%) und 60 ccm Alkohol werden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Hierbei schlägt die gelbe Farbe des Reaktionsgemisches nach einiger Zeit in rotbraun um. Nach etwa 3 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man filtriert die dunkelbraune Lösung heiß ab, und säuert das Filtrat mit Eisessig an. Beim Erkalten fällt der Diphenyläther des Dithioalizarins kristallinisch aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, gut mit heißem Wasser und kaltem Alkohol bis zum Verschwinden des Geruches nach Thiophenol ausgewaschen, bei 80° getrocknet und aus Weingeist umkristallisiert. Man erhält das Reinprodukt in Form derber, dunkelroter Kristalle, die bei 140° schmelzen.

Analyse.

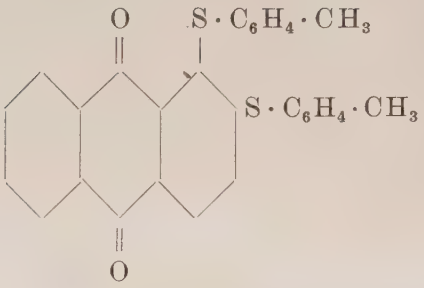
1. 0,1428 g Subst. ergaben 0,1550 g $BaSO_4$
2. 0,1658 g „ „ 0,1818 g $BaSO_4$

Berechnet: Gefunden:

$C_{26}H_{16}O_2S_2 = 424{,}27$

$S = 15{,}12\%$ 1. 14,91%
2. 15,06%.

Di-p-Tolyläther des Dithioalizarins.



Zu einer Mischung von 2,5 g 1-Jod-2-Bromanthrachinon, 35 ccm alkoholischem Kali (10%) und 40 ccm Alkohol fügt man etwas mehr als die berechnete Menge p-Thiokresol und erhitzt auf dem Dampfbade am Rückflußkühler. Die anfangs gelbbraune Mischung wird nach etwa 20 Minuten hellgelb. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß sich der Di-p-Thiotolyläther in hellgelben Flocken kristallinisch abscheidet. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht sorgfältig mit heißem Wasser und Alkohol nach. Der Di-p-Tolyl-äther des Dithioalizarins kristallisiert aus Alkohol in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 162°.

Analyse.

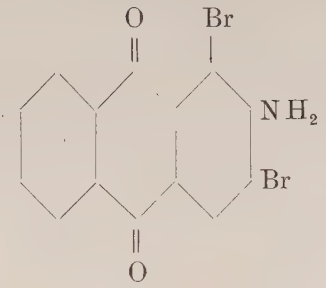
0,1224 g Subst. ergaben 0,1236 g $BaSO_4$

Berechnet: Gefunden:

$C_{28}H_{20}O_2S_2 = 452{,}30$

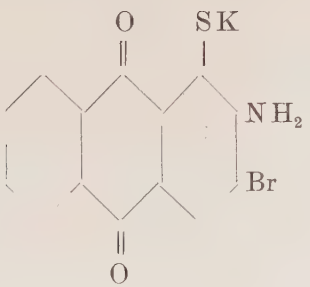
S = 14,18% 13,87%.

Ausgangsmaterial: 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon.



Das Rohmaterial, das die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Leverkusen in dankenswerter Weise mir zur Verfügung stellten, war ein amorphes, hellgelb gefärbtes Produkt. Zu seiner Reinigung kristallisierte ich es mehrmals aus Pyridin um (1 g löslich in 6 ccm) und erhielt es so in Form goldgelber Nadeln vom Schmelzpunkt 245°.

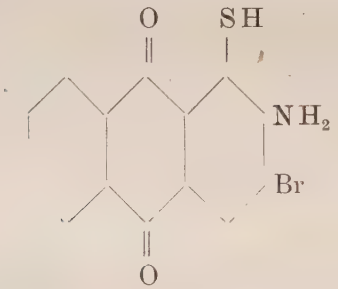
1-Kaliummerkaptid-2-Amino-3-Bromanthrachinon.



5 g durch Kristallisation gereinigtes, fein pulverisiertes 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon, 3 g Schwefelkalium und 200 ccm Alkohol (95%) werden am Rückflußkühler auf dem Dampfbade zum Sieden erhitzt. Schon nach kurzer Zeit färbt sich die ursprünglich gelbe

Lösung violett. Nach etwa vierstündigem Kochen hat sich die Umsetzung quantitativ vollzogen. Da das Kaliummerkaptid in Alkohol schwer löslich ist, so muß das Reaktionsgemisch mit 200 ccm heißem Wasser versetzt, noch einmal aufgekocht und möglichst rasch durch ein Faltenfilter abfiltriert werden. Die auf diese Weise erhaltene wässerige, alkoholisch-alkalische Merkaptidlösung dient als Ausgangsmaterial zu den nachfolgenden Versuchen.

1-Merkaptan-2-Amino-3-Bromanthrachinon.



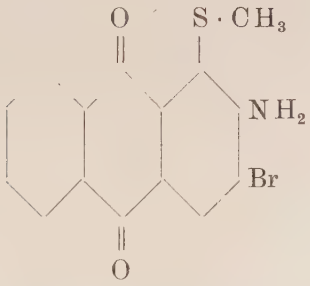
Die auf vorstehend beschriebene Weise dargestellte, tief violett gefärbte Merkaptidlösung wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Hierbei fällt das freie Merkaptan sofort als gelber, flockiger Niederschlag aus, der schon nach kurzer Zeit eine dunkelbraune Farbe annimmt. Die Darstellung von analysenreinem Merkaptan gelingt nicht, da an der Luft die Oxydation zum Disulfide sehr rasch vor sich geht.

Färbeversuch.

Aus der wässerigen, alkoholisch-alkalischen Merkaptidlösung fällt man das freie Merkaptan mit verdünnter Essigsäure aus, filtriert den gelben Niederschlag

rasch ab und bringt ihn in eine geräumige Porzellanschale, in der sich etwa 200 ccm angesäuertes Wasser befinden. In dieses Färbebad bringt man einen zuvor mit heißem Wasser ausgekochten Wollstoffstreifen. Alsdann erwärmt man das Bad im Verlaufe einer Stunde bis zum Sieden. Den mit Wasser gut ausgewaschenen Lappen verbringt man alsdann in verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung, in der er eine einheitliche, gelbbraune Farbe annimmt. Der Farbstoff kann durch Waschen mit verdünnter Seifenlösung von der Faser nicht mehr entfernt werden.

1-Thiomethyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Zur Darstellung dieses Thioäthers versetzt man die heiße Merkaptidlösung tropfenweise mit der berechneten Menge Jodmethyl, bis die violette Farbe in braun umschlägt. Fügt man nun das gleiche Volumen heißen Wassers hinzu, so fällt der Thiomethyläther sofort kristallinisch aus. Die Ausbeute kann man durch Abkühlen in Eis vermehren. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltriert, gut ausgewaschen und auf einem Tonteller getrocknet. Zur Beseitigung der Schwefelbeimengung digeriert man den Äther in der Kälte mit Schwefelkohlenstoff und wäscht mit Alkohol nach. Der

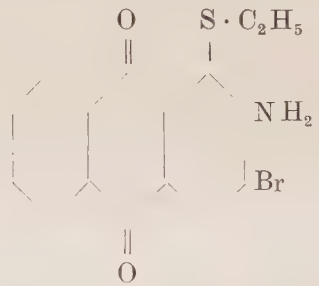
Thiomethyläther ist in Alkohol, Eisessig und Pyridin löslich. Um ein analysenreines Produkt zu gewinnen, muß man mehrmals aus Eisessig umkristallisieren. Das Reinprodukt besteht aus langen, rotbraunen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 196° liegt.

Analyse.

1. 0,2404 g Subst. ergaben 0,1658 g $BaSO_4$
2. 0,3104 g „ „ 0,1674 g AgBr.

Berechnet:		Gefunden:
	$C_{15}H_{10}O_2SNBr = 348{,}08$	
S =	9,21 %	1. 9,47 %
Br =	22,96 %	2. 22,95 %.

1-Thioäthyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Zur Darstellung des Thioäthyläthers läßt man zweckmäßig die heiße Kaliummerkaptidlösung bis auf etwa 80° abkühlen und fügt dann Jodäthyl zu. Läßt man die Umsetzung wie bei dem Thiomethyläther in der Siedehitze sich vollziehen, so scheidet sich der Thioäthyläther am Boden des Gefäßes als dunkelbraunes Öl ab, das beim Erkalten der Flüssigkeit erstarrt. Nach dem Filtrieren wäscht man aus und kristallisiert nach dem Entfernen des Schwefels durch Schwefelkohlenstoff

mehrmals aus Alkohol oder Eisessig um. Der Schmelzpunkt der langen, rotgelben Nadeln liegt bei 128°.

Analyse.

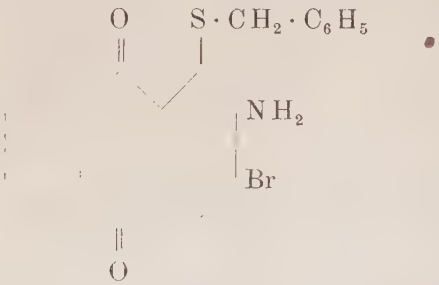
1. 0,1740 g Subst. ergaben 0,1142 g $BaSO_4$
2. 0,2038 g „ „ 0,1054 g AgBr.

Berechnet: Gefunden:

$C_{16}H_{12}O_2SNBr = 362,10$

S = 8,86 % 1. 9,02 %
Br = 22,07 % 2. 22,01 %.

1-Thiobenzyläther des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Die heiße Lösung des Kaliummerkaptides kühlt man ab und fügt tropfenweise Benzylchlorid hinzu. Das Ende der Reaktion erkennt man am Farbenumschlag von violett zu gelb. Nach Zusatz von etwa 200 ccm heißen Wassers scheidet sich der Thiobenzyläther als gelber, flockiger Niederschlag ab. Man filtriert das Rohprodukt, wäscht es mit heißem Wasser aus und trocknet es auf dem Tonteller bei Zimmertemperatur. Beim Umkristallisieren muß man hochsiedende Lösungsmittel vermeiden, da sich sofort unter Wasserabspaltung die Ringschließung zum Phenylthiophen vollzieht. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man goldgelbe Blättchen. F.P. 187°.

Analyse.

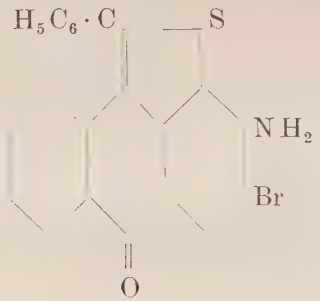
1. 0,1462 g Subst. ergaben 0,0778 g $BaSO_4$
2. 0,1242 g „ „ 0,0552 g AgBr.

Berechnet: Gefunden:

$C_{21}H_{14}O_2SNBr = 424{,}11$

S = 7,56 % 1. 7,31 %
Br = 18,84 % 2. 18,91 %.

1-9-Phenylthiophen des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Man erhitzt 2 g Thiobenzyläther mit 50 ccm Eisessig über freier Flamme am Rückflußkühler. Die gelbe Farbe der Lösung schlägt nach kurzer Zeit in grün um. Nach ungefähr 2 Stunden filtriert man ab. Beim Erkalten fällt das Rohprodukt kristallinisch aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erzielt man wohlausgebildete, grüne Nadelbüschel, die bei 188° schmelzen.

Analyse.

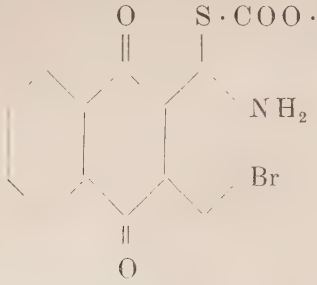
1. 0,1012 g Subst. ergaben 0,0564 g $BaSO_4$
2. 0,1008 g „ „ 0,0456 g AgBr
3. 0,1062 g „ „ 0,0494 g AgBr.

Berechnet: Gefunden:

$C_{21}H_{12}OSNBr = 406{,}10.$

S = 7,90 % 1. 7,66 %
Br = 19,68 % 2. 19,25 %
3. 19,80 %.

1-Thiokohlensäureäthylester des 2-Amino-3-Brom-anthrachinons.



Um diesen Stoff zu gewinnen, kühlt man die heiße Merkaptidlösung bei andauerndem Durchleiten eines kräftigen Wasserstoffstromes zur Vermeidung von Disulfidbildung ab und fügt tropfenweise solange Chlorkohlensäureäthylester hinzu, bis der Thiokohlensäureester in Form grüner Flocken ausfällt. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtriert ab, wäscht mit Wasser und Alkohol aus und trocknet auf einem Tonteller. Das trockene Rohprodukt, das beträchtliche Mengen Schwefel enthält, wird mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Hierauf wäscht man mit Alkohol nochmals gut aus, trocknet und kristallisiert aus Nitrobenzol um. Man erhält gelbgrüne Nädelchen, deren Schmelzpunkt über 350° liegt.

Analyse.

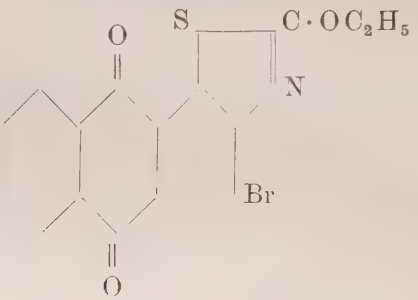
0,1864 g Subst. ergaben 0,0858 g AgBr.

Berechnet: Gefunden:

$$C_{17}H_{12}O_4SNBr = 406{,}10$$

Br = 19,68 % 19,59 %.

1-2-Oxäthylthiazol des 3-Bromanthrachinons.



Erhitzt man 2 g Thiokohlensäureester mit 100 ccm Eisessig einige Stunden am Rückflußkühler, so tritt unter Wasserabspaltung Ringschließung ein. Der Ester geht hierbei in das entsprechende Thiazol über. Zum gleichen Resultat gelangt man, wenn man Essigsäureanhydrid anwendet, in dem der Ester leicht löslich ist. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man ab und wäscht mit heißem Wasser gut aus. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Man gewinnt das Oxäthylthiazol in schön ausgebildeten, grünen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt über 350°.

Analyse.

1. 0,1166 g Subst. ergaben 0,0714 g $BaSO_4$
2. 0,1890 g „ „ 0,0908 g AgBr
3. 0,1578 g „ „ 0,0768 g AgBr.

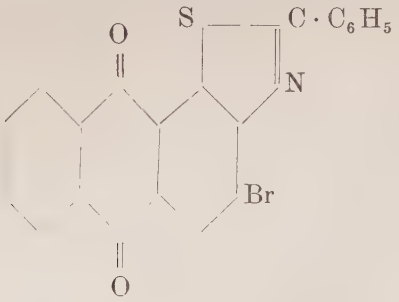
Berechnet: Gefunden:

$C_{17}H_{10}O_3SNBr = 388{,}08$

S = 8,26 %
Br = 20,59 %.

1. 8,41 %
2. 20,45 %
3. 20,71 %.

1-2-Phenylthiazol des 3-Bromanthrachinons.



Das Phenylthiazol läßt sich aus 1-Thioalkyl-2-Amino-3-Bromanthrachinon in folgender Weise darstellen: Man erhitzt 2 g Thiomethyläther mit 50 ccm Benzoylchlorid zum Sieden. Die Umsetzung geht sofort quantitativ unter lebhaftem Aufschäumen des Reaktionsgemisches vor sich. Man kocht noch etwa 10 Minuten über freier Flamme und filtriert alsdann rasch ab. Beim Erkalten fällt das Phenylthiazol in grünen Blättchen aus. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und aus Pyridin umkristallisiert. Die grünen Blättchen schmelzen bei 308°.

Analyse.

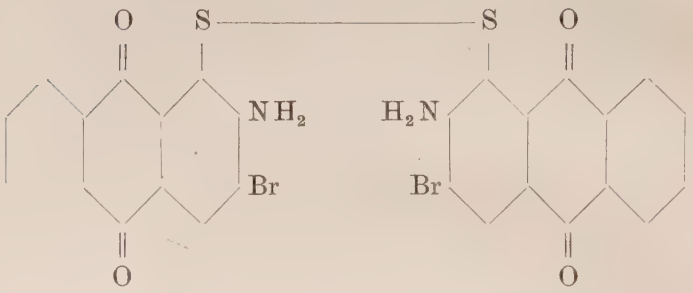
1. 0,2280 g Subst. ergaben 0,1268 g $BaSO_4$
2. 0,2014 g „ „ 0,1132 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{21}H_{10}O_2SNBr = 420{,}08$

S = 7,63 % 1. 7,64 %
2. 7,72 %.

1-Disulfid des 2-Amino-3-Bromanthrachinons.



Läßt man zu der heißen Kaliummerkaptidlösung eine 10 %ige wässerige Lösung von Ferricyankalium zufließen, so scheidet sich das Disulfid sofort quantitativ in Form gelber Flocken ab. Man erhält ein sofort reines Produkt, wenn man die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft herbeiführt, indem man durch die auf 70° andauernd erwärmte Merkaptidlösung einen mäßigen Luftstrom saugt. Durch Kristallisation aus wässerigem Pyridin wird das Reinprodukt in Form gelber Blättchen gewonnen, die sich bei ca. 264° zersetzen.

Analyse.

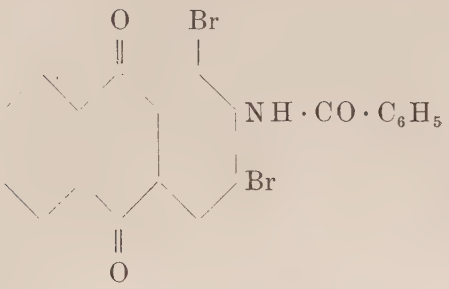
1. 0,1694 g Subst. ergaben 0,1184 g $BaSO_4$
2. 0,1208 g „ „ 0,0674 g AgBr.

Berechnet: Gefunden:

$C_{28}H_{14}O_4S_2N_2Br_2 = 666{,}11$

S = 9,63 % 1. 9,60 %
Br = 24,00 % 2. 23,74 %.

2-Monobenzoylamido-1-3-Dibromanthrachinon.



5 g umkristallisiertes 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon werden in 25 ccm Benzoylchlorid unter Erwärmen gelöst. Man erhitzt die Lösung noch etwa 10 Minuten fast bis zum Sieden und filtriert dann rasch ab. Nach dem Erkalten erhält man das Benzoylamin in guter Ausbeute als kristallinischen Niederschlag. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Äther gut aus, trocknet bei 80° und kristallisiert aus Eisessig aus. Das Monobenzoylderivat des Ausgangsmaterials bildet hellgrüne, feine Nädelchen vom Schmelzpunkt 246°.

Analyse.

1. 0,1172 g Subst. ergaben 0,0908 g AgBr
2. 0,2042 g „ „ 0,1580 g AgBr.

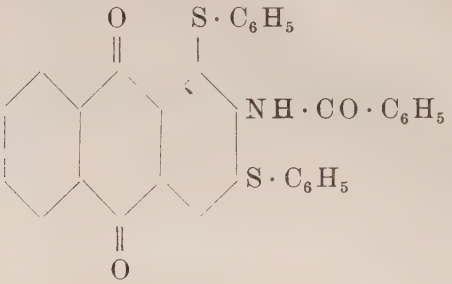
Berechnet: Gefunden:

$C_{21}H_{11}O_3Br_2N = 484{,}94$

Br = 32,96 % 1. 32,97 %
2. 32,93 %.

2-Monobenzoylamido-1-3-Dithiophenylanthrachinon.

(Thiophenyläther des 2-Benzamino-Dithioxanthopurpurins).



Man erwärmt auf dem Dampfbade am Rückflußkühler 2 g Monobenzoylamido-1-3-Dibromanthrachinon mit 40 ccm alkoholischem Kali (10%) und 65 ccm Alkohol. Zu der braunen Lösung fügt man hierauf 1 g Thiophenol und erhitzt etwa 3 Stunden zum Sieden. Alsdann wird das Reaktionsgemisch abfiltriert, in der Hitze mit Eisessig angesäuert und in 300 ccm kaltes Wasser gegossen. Nach einiger Zeit filtriert man das ausgefällte gelbe Produkt ab, wäscht es mit heißem Wasser und Alkohol nach und trocknet es auf einem Tonteller bei Zimmertemperatur. Man kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig um. Der Schmelzpunkt der langen, rotgelben Nadeln liegt bei 216°.

Analyse.

1. 0,1154 g	Subst. ergaben	0,0968 g $BaSO_4$
2. 0,1216 g	„ „	0,1054 g $BaSO_4$
3. 0,0994 g	„ „	0,0850 g $BaSO_4$.

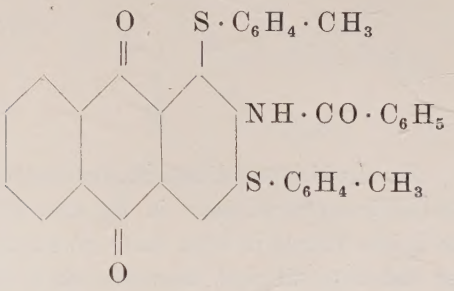
Berechnet: Gefunden:

$C_{33}H_{21}O_3S_2N = 543{,}32$

S = 11,81% 1. 11,52%
2. 11,91%
3. 11,75%.

2-Monobenzoylamido-1-3-Di-p-Thiotolylanthrachinon.

(Thiotolyläther des 2-Benzamino-Dithio-xanthopurpurins.)



1 g 2-Monobenzoylamido-1-3-Dibromanthrachinon wird mit 0,6 g p-Thiokresol, 20 ccm alkoholischem Kali (10%) und 30 ccm Alkohol einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird heiß filtriert und mit Eisessig angesäuert. Beim Erkalten fällt der Äther kristallinisch aus. Man saugt den Niederschlag ab und kristallisiert ihn nach dem Auswaschen aus Alkohol um. Trotz mehrmaligen Umkristallisierens war der Stoff nicht vollkommen analysenrein zu erhalten. Der Thiotolyläther besteht aus feinen, gelben Nädelchen, die bei 208° schmelzen.

Analyse.

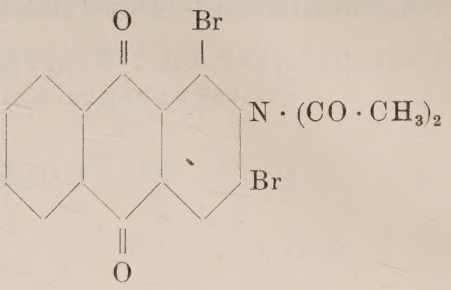
0,1206 g Subst. ergaben 0,0898 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{35}H_{25}O_3S_2N = 571{,}35$

$S = 11{,}23\%$ 10,23%.

2-Diacetylamido-1-3-Dibromanthrachinon.



Zur Gewinnung dieses Stoffes löst man 10 g 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinon in 60 ccm Pyridin und gießt das heiße Filtrat in etwa 300 ccm kaltes Wasser. Nach dem Absitzen filtriert man den amorphen Niederschlag ab, wäscht ihn mit heißem Wasser aus, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden ist und trocknet ihn bei 100°.

5 g des so dargestellten amorphen 2-Amino-1-3-Dibromanthrachinons werden hierauf am Rückflußkühler mit 75 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid erhitzt. Die hellgelbe Lösung färbt sich nach ungefähr 20 Minuten dunkelbraun. Nach Verlauf von 2 Stunden wird die braungrüne Flüssigkeit heiß abfiltriert. Das Acetylderivat fällt beim Erkalten des Reaktionsgemisches kristallinisch aus. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie. Man kristallisiert aus Eisessig um und erhält das Reinprodukt in Form grüner Blättchen, die bei 205° schmelzen.

Analyse.

1. 0,3458 g Subst. ergaben 0,2788 g AgBr
2. 0,3682 g „ „ 0,2970 g AgBr.

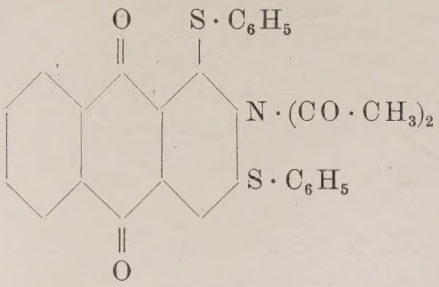
Berechnet: Gefunden:

$C_{18}H_{11}O_4Br_2N = 464{,}94$

Br = 34,38% 1. 34,31%
2. 34,33%.

2-Diacetylamido-1-3-Dithiophenylanthrachinon.

Thiophenyläther des 2-Diacetylamido-Dithioxanthopurpurins.



In einen weithalsigen Rundkolben bringt man 3 g 2-Diacetylamido-1-3-Dibromanthrachinon, 50 ccm alkoholisches Kali (10%), 90 ccm Alkohol und fügt 2 g Thiophenol hinzu. Dieses Reaktionsgemisch erhitzt man 2½—3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man ab, säuert mit Eisessig an und läßt erkalten. Den kristallinischen Niederschlag saugt man ab, wäscht ihn mit Alkohol und Wasser aus, und kristallisiert ihn aus Alkohol um. Der Schmelzpunkt der derben, dunkelroten Kristalle liegt bei 225°.

Analyse.

1. 0,1012 g Subst. ergaben 0,0926 g $BaSO_4$
2. 0,1058 g „ „ 0,0934 g $BaSO_4$.

Berechnet: Gefunden:

$C_{30}H_{21}O_4S_2N = 523{,}32$

S = 12,26% 1. 12,57%
2. 12,13%.

Herrn Privatdozent Dr. Lenhard, dem ich die Anregung zu meiner Arbeit und wohlwollende Förderung verdanke, sowie Herrn Prof. Dr. Gattermann, meinem hochverehrten Lehrer, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.